

⑤1

Int. Cl.:

C 08 f, 27/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

39 b4, 27/00

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 213 202

⑫

Aktenzeichen: P 22 13 202.1-44

⑬

Anmeldetag: 17. März 1972

⑭

Offenlegungstag: 13. Dezember 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

①

Bezeichnung: Verfahren für die peroxidische Vernetzung von Polyäthylen und/oder Äthylen-Copolymerisaten

②

Zusatz zu: —

③

Ausscheidung aus: —

④

Anmelder: Dipolich GmbH, Chemie-Werkstoffe, 4240 Emmerich

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦

Als Erfinder benannt: Schulze, Kurt, 4240 Emmerich

Prüfungsantrag gemäß § 23 b PatG ist gestellt

DT 2213202

Best Available Copy

Andrejewski, Honke & Gesthuysen

2213202

Anwaltsakte: 38 741/Di-

Patentanwälte

Diplom-Physiker
Dr. Walter Andrejewski
Diplom-Ingenieur
Dr.-Ing. Manfred Honke
Diplom-Ingenieur
Hans Dieter Gesthuysen

4300 Essen, den 6. März 1972
Theaterplatz 3

Patentanmeldung

DIPOLITH Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Chemie - Werkstoffe

424 Emmerich-Borghees

"Verfahren für die peroxidische Vernetzung von
Polyäthylen und/oder Äthylen-Copolymerisaten"

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren für die peroxidische Vernetzung der Polymere Polyäthylen und/oder Äthylen-Copolymerisat bei Strangpreßerzeugnissen, wobei das Polymer mit einem organischen Peroxid bei Temperaturen von unter 135° C in einer Schneckenstrangpresse durchmischt und das Strangpreßerzeugnis bei Vernetzungstemperatur von etwa 160 bis 200° C vernetzt wird.

309850/0555

Best Available Copy

2213202

- 2 -

Bei bekannten Verfahren der beschriebenen Gattung wird in der Regel das als Vernetzer verwendete organische Peroxid mit dem Polymer zunächst bei 120 bis 130° C durchgeschmolzen und danach auf die Vernetzungstemperatur von etwa 160 bis 200° C gebracht. Beim Strangpressen muß, um eine Verunreinigung der Schneckenstrangpresse und der Werkzeuge zu vermeiden, jede Vernetzung verhindert werden, sie erfolgt außerhalb der Schneckenstrangpresse und außerhalb der Werkzeuge. Dabei treten verschiedene Probleme auf. Einerseits ist es schwierig, das organische Peroxid pulverförmig in homogener Verteilung in das Polymer einzuarbeiten. Andererseits wird störende Blasen- und Lunkerbildung in den Strangpreßerzeugnissen beobachtet. Zur Vermeidung dieser Nachteile mußten bisher die Vernetzung und die Abkühlung der Strangpreßerzeugnisse unter Druck erfolgen, wonach die bekannte Verfahrensweise relativ aufwendig wird, denn die für die Vernetzung erforderlichen Anlagen müssen für hohe Drucke ausgelegt sein. Soweit im Rahmen bekannter Maßnahmen bei der Vernetzung von Strangpreßerzeugnissen der Druck bei der Vernetzung durch gespannten Dampf erzeugt wird, muß als weiterer Nachteil eine Verschlechterung der elektrischen Werte in Kauf genommen werden, da der Dampf zum Teil in dem vernetzten Kunststoff kondensiert, was stört, wenn es sich um Kabelisolierungen handelt. Für die störende Blasen- und Lunkerbildung kennt man verschiedene Ursachen. So kann die Blasen- und Lunkerbildung zurückgeführt werden auf im Peroxid enthaltene, bei der Herstellung nicht umgesetzte Reste der Ausgangsprodukte oder auf Feuchtigkeit im Peroxid. Es entstehen aber auch bei der Vernetzung Zersetzungsprodukte des Peroxids, die Blasen oder Lunker bilden. Endlich beobachtet man Blasen oder Lunker gerade an solchen Stellen, wo infolge mangelhafter Verteilung des organischen Peroxids in dem zu vernetzenden Polymer Peroxid-Konzentrationen auftreten. Zur Vermeidung von Blasen und Lunkern werden üblicherweise Methyl-

309850/0555

Best Available Copy

2213202

- 3 -

radikalübertrager, wie z. B. Anthracen oder Acridin, vorge-schlagen, doch beseitigen diese Zusatzstoffe nicht mit Sicher-heit Blasen- und Lunkerbildung. Tatsächlich sind die Zusammen-hänge sehr komplex und läßt nur die Vernetzung und die Abkühlung der Strangpreßerzeugnisse unter Druck einigermaßen zielsicher Blasen- und Lunkerbildung vermeiden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die peoxidische Vernetzung der Polymere Polyäthylen und/oder Äthy-len-Copolymerisate bei Strangpreßerzeugnissen anzugeben, wel-ches die drucklose Vernetzung der Polymere zuläßt und zu Produk-ten führt, die frei sind von Blasen und Lunkern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die peroxidische Ver-netzung der Polymere Polyäthylen und/oder Äthylen-Copolymerisate bei Strangpreßerzeugnissen, wobei das Polymer mit einem organi-schen Peroxid bei Temperaturen von unter 135° C in einer Schne-kenstrangpresse durchmischt und das Strangpreßerzeugnis bei Ver-netzungstemperatur von etwa 160 bis 200° C vernetzt wird. Die Erfindung besteht darin, daß zunächst den zu vernetzenden Poly-meren entsprechende Polymere oder eines davon sowie das organi-sche Peroxid bei einer Temperatur wenig oberhalb der Schmelz-temperatur der Komponenten, unter Entgasungsbedingungen zu ei-nem etwa 20%-igen bis 50%-igen Peroxid-Konzentrat zusammenge-schmolzen und granuliert und dieses Granulat in den zur Ver-netzung üblichen Mengen dem zu vernetzenden Polymer bei dessen für Strangpreßverfahren üblicher Aufbereitung beigegeben wird, und daß die so gebildete Peroxid/Polymer-Mischung strangge-preßt sowie danach bei Normaldruck und Vernetzungstemperatur vernetzt wird. Entgasungsbedingungen meint, daß die bei der Herstellung des Peroxid-Konzentrates entstehenden Gase und Dämpfe entweichen müssen, wobei die Entweichung durch Anwendung

309830/0555

Best Available Copy

2213202

- 4 -

von Unterdruck gefördert werden kann. Geschlossene Kneter oder Mischer, wie sie für die Herstellung peroxidischer Compounds üblicherweise verwendet werden, sind daher nicht geeignet. Die Mischung des Polymers mit dem organischen Peroxid führt zu einer homogenen Dispersion des Peroxids in der Kunststoff-Matrix.

Im Rahmen der Erfindung kann bei der Herstellung des Peroxid-Konzentrates das organische Peroxid sowohl dem Polyäthylen als auch dem Äthylen-Copolymerisat beigegeben werden. Im Rahmen der Erfindung liegt es, dem Peroxid-Konzentrat Füllstoffe, Farbstoffe und dergl. beizumischen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, diese Stoffe dem zu vernetzenden Polymer unmittelbar beizugeben. - Die erfindungsgemäß eingesetzten Peroxid-Konzentrate können den zu vernetzenden Polymeren dosiert, kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt werden. Bevorzugt wird man die Zugabe kontinuierlich vornehmen. Für die anschließende Vernetzung der Strangpreßerzeugnisse sind beispielsweise Heißgasstrecken, Salzbaden, Metallformen, Mikrowellenstrecken und dergleichen brauchbar. Im letzteren Falle empfiehlt es sich, den zu vernetzenden Polymeren Substanzen beizumischen, die sich im elektrischen Wechselfeld erwärmen.

Die erreichten Vorteile sind darin zu sehen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren drucklos die peroxidische Vernetzung der Polymere Polyäthylen und/oder Äthylen Copolymerisate durchgeführt werden kann, wobei überraschenderweise Strangpreßerzeugnisse entstehen, die vollkommen frei sind von Blasen und Lunkern.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels erläutert;

Für die peroxidische Vernetzung von Polyäthylen und Äthylen-Copolymerisaten wurde aus einem organischen Peroxid (1,3 -bis

3098 - 170555

2213202

- 5 -

(tert. Butyl-peroxidisopropyl) benzol) und Polyäthylen unter Zusatz eines Alterungsschutzmittels ein Peroxid-Konzentrat mit einem Gehalt von 20 % Peroxid durch Zusammenschmelzen der genannten Substanzen bei einer Temperatur von 110° C zubereitet. Die Schmelze wurde entgast, abgekühlt und granuliert. Der Peroxid-Konzentrat lag in Form eines gelblichen Granulates vor, das bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerfähig ist und ein spezifisches Gewicht von 0.95 aufweist. Dieses Peroxid-Konzentrat wurde den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Kunststoffen in den angegebenen Mengen beim Extrudieren dieser Kunststoffe zugesetzt, wobei während des Extrudieren eine maximale Temperatur von 135° C nicht überschritten wurde. Die anschließende Vernetzung erfolgte bei Temperaturen zwischen 195° C und 200° C drucklos in einer Heißgasstrecke. Die so gewonnenen vernetzten Kunststoff-Produkte waren blasen- und lunkerfrei.

T a b e l l e

Kunststoff	20%-iges Peroxid-Konzentrat
LD-PE (Hochdruck-Polyäthylen)	6 %
HD-PE (Niederdruck-Polyäthylen)	4 %
EVA (Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat)	8 %
APK (Äthylen-Propylen-Copolymerisat)	8 %

309850/0555

Best Available Copy

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Peroxid-Konzentrates können die üblichen Hilfs-Vernetzer, wie beispielsweise Schwefel, Triallylcyanurat, Trimethylolpropantrimethylcrylat, Äthylendimethylcrylat, sowie Butadien-Blockpolymerisat mitverwendet werden, wenn man die Härte, die Festigkeit, die Transparenz zu beeinflussen und gegebenenfalls die Vernetzung zu beschleunigen wünscht. Es kann ferner das erfindungsgemäß verwendete Peroxid-Konzentrat eingefärbt benutzt werden, und es können gewünschtenfalls Alterungsschutzmittel, Weichmacher, Antioxydantien und sonstige Additive sowie Elastomere direkt dem Peroxid-Konzentrat mit beigegeben sein.

A n s p r ü c h e :

1. Verfahren für die peroxidische Vernetzung der Polymere Polyäthylen und/oder Äthylen-Copolymerisat bei Strangpreßerzeugnissen, wobei das Polymer mit einem organischen Peroxid bei Temperaturen von unter 135° C in einer Schneckenstrangpresse durchmischt und die Mischung bei Vernetzungstemperatur von etwa 160 bis 200° C vernetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst den zu vernetzenden Polymeren entsprechende Polymere oder eines davon sowie das organische Peroxid bei einer Temperatur wenig oberhalb des Schmelzpunktes der Komponenten unter Entgasungsbedingungen zu einem etwa 20%-igen bis 50%-igen Peroxid-Konzentrat zusammengeschmolzen und granuliert und dieses Granulat dem zu vernetzenden Polymer bei dessen für Strangpreßverfahren üblicher Aufbereitung beigegeben wird, und daß die so gebildete Peroxid/Polymer-Mischung stranggepreßt sowie danach bei Normaldruck und Vernetzungstemperatur vernetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Polyäthylen und das organische Peroxid zu dem Peroxid-Konzentrat zusammengeschmolzen und granuliert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Peroxid-Konzentrat Füllstoffe, Farbstoffe und dergl. beigegeben werden.

309850/0555